

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PARTIAL TRANSLATION OF JP 63-175339 A FOR IDS

- (19) Japanese Patent Office
(12) Official Gazette (A)
(11) Publication Number: Sho 63-175339
(43) Date of Publication: July 19, 1988
(51) Int. Cl. H01M 4/26
4/38

Request for Examination: Not yet submitted
Number of Invention: 1 (4 pages)

- (54) Title of Invention: Method for Manufacturing Hydrogen
Absorbing Electrode
(21) Application Number: Sho 62-8499
(22) Date of Filing: January 16, 1987
(72) Inventors: Hiroshi KAWANO
[Translation of Address Omitted]
Munehisa IKOMA
[Translation of Address Omitted]
Isao MATSUMOTO
[Translation of Address Omitted]
Nobuyuki YANAGIHARA
[Translation of Address Omitted]
(71) Applicant: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
[Translation of Address Omitted]
(74) Representative: Patent Attorney Toshio NAKAO
(and one other)

[Page 184 bottom left col. lines 10 - 18]

Examples

In the following, the present invention will be described in detail by way of examples.

(Example 1)

Lanthanum (La) at a purity equal to or greater than 99.5%, nickel (Ni), cobalt (Co), manganese (Mn) and misch metal (Mm) with a rare-earth element content of equal to or greater than 98.5% were weighed so that the composition of their alloy would be $\text{La}_{0.3}\text{Mm}_{0.7}\text{Ni}_{3.5}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}$. Then, these metals were melted using an arc melting furnace so as to produce the alloy.

* * * * *



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63175339 A**(43) Date of publication of application: **19.07.88**

(51) Int. Cl.

H01M 4/26
H01M 4/38(21) Application number: **62008499**(22) Date of filing: **16.01.87**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **KAWANO HIROSHI**
IKOMA MUNEHISA
MATSUMOTO ISAO
YANAGIHARA NOBUYUKI**(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN ABSORPTION ELECTRODE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To stabilize an absorption characteristic of an oxygen gas and improve a cycle life by combining a selection of an effective heat treatment condition and an alkali treatment process in a hydrogen absorption alloy including Mn.

CONSTITUTION: An alloy represented as LnM_5 in a general expression is heat treated in a vacuum atmosphere of $950^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ and the metal composition is made to be homogeneous. Furthermore, the alloy is

reduced to powders available to make an electrode before a corrosion resistance is made to be improved with the powders submerged into a hot alkaline water solution and an oxide membrane uniformly distributed to the powder surface is made to be formed, and thereby the stability to oxygen is improved and the progress of corrosion of the alloy into the powder inside is constrained. In this case, temperatures of the alkaline water solution is made to be $45\sim 90^\circ\text{C}$. And the alkaline water solution is made to be a water solution of a caustic potash or caustic soda, and each concentration to be above 20 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-175339

⑤ Int. Cl.

H 01 M 4/26
4/38

識別記号

庁内整理番号

F-2117-5H
2117-5H

④ 公開 昭和63年(1988)7月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 水素吸蔵電極の製造法

⑭ 特 願 昭62-8499

⑮ 出 願 昭62(1987)1月16日

⑯ 発 明 者	川 野 博 志	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発 明 者	生 駒 宗 久	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発 明 者	松 本 功	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発 明 者	柳 原 伸 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑱ 代 理 人	弁理士 中尾 敏 男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

水素吸蔵電極の製造法

2、特許請求の範囲

- (1) 一般式 L_nM_g (L_n は希土類元素の混合物) で示され、式中の M に少なくとも Mn を含む合金を $950^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の真空雰囲気中で熱処理後、この合金を粉砕する工程と、粉砕した粉末を高温のアルカリ水溶液中に浸漬する工程と、さらにその後、水洗、乾燥した合金粉末を結着剤と共に金属多孔体内に充填するかあるいは金属多孔体の両面に塗着することにより電極を構成する工程を有することを特徴とする水素吸蔵電極の製造法。
- (2) 熱処理、粉砕の工程により得られた合金粉末を結着剤と共に金属多孔体内に充填するかあるいは金属多孔体の両面に塗着することにより電極を構成し、その後、高温のアルカリ水溶液中に浸漬、水洗、乾燥し、ついで加圧する特許請求の範囲第1項記載の水素吸蔵電極の製造法。
- (3) アルカリ水溶液の温度が、 $45 \sim 90^{\circ}\text{C}$ であ

ることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の水素吸蔵電極の製造法。

- (4) アルカリ水溶液が酸性カリ又は酸性ソーダの水溶液であって、各々濃度が20重量%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の水素吸蔵電極の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電解液中で水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を負極材料として用いた水素吸蔵電極の製造法であり、とくに密閉形電池の電極に関するものである。

従来の技術

水素吸蔵合金に対する水素の吸蔵・放出を電気化学的に行なわせることで、2次電池の負極材料として使用できる。このうち、常温付近の吸蔵・放出が可能で吸蔵量の多い合金を選択することにより、放電電気量の多い水素吸蔵電極が可能になる。したがって、たとえば酸化ニッケル正極と組み合わせることで、エネルギー密度の大きなアル

カリ蓄電池が期待できる。このような背景から、水素吸蔵電極を用いる高容量蓄電池が注目を集めている。この種の電極においては水素吸蔵合金の耐食性、充放電による微粒化などに起因する放電容量の低下、さらに酸化ニッケル正極と組み合わせた密閉電池系における過充電時に、正極から発生する酸素の吸収能力の低下による電池内圧の上昇に伴う悪影響などが実用化を阻害していた。

一方、この種の電極材料としては一般式 LaM_5 で示される合金 (La は希土類金属の混合物、 M は Ni, Cu, Co, Mn, Fe, Al などから選ばれた2種類以上の金属) が提案されてきた。この金属の内、 Mn は少量で水素吸蔵・放出時の平衡圧を低下させることが可能で重要な役割を法っている。しかし、反面 Mn は他の金属に比べ蒸気圧が高く、合金溶解中に蒸発することにより、合金の表面付近に偏析し、均一な合金を形成しにくい。したがって、前述した電極に構成した場合の悪影響を助長することになる。

発明が解決しようとする問題点

作 用

この構成により、合金は均質な金属間化合物が形成され、充放電により、合金中の一部の金属が溶解による悪影響、たとえば水素吸蔵量の低下による放電電気量の低下、電池としての短絡現象などが防止できる。さらに、粉末表面に均一に分布した薄い酸化膜が形成されることで、耐食性の向上が可能になり、電池寿命の向上を可能にすることなる。

実 施 例

以下、本発明を実施例により詳述する。

(実施例1)

純度99.5%以上のランタン (La)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) を含み希土類元素の含有量98.5%以上のミッシュメタル (Mm) を用いて、合金組成が $La_{0.3}Mm_{0.7}Ni_{3.5}Co_{1.2}Mn_{0.3}$ になるように各々の金属を秤量し、アーク溶解炉を用いて合金を作成した。

この合金を真空熱処理炉により、900℃、950℃、1050℃、1100℃、1150℃の各温度で、

このようなこれまでの電極構成では前述したような課題が残されているため、サイクル寿命の低下、密閉電池においては電池内圧の増大による電解液の漏液という問題があった。

本発明はこのような問題点を解決するために、負極材料である水素吸蔵合金の均質化と合金粉末表面の耐食性を向上させることで酸素ガス吸収特性の安定化とサイクル寿命を向上させることを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

この問題点を解決するために本発明は、アーク溶解法、高周波電解法などにより得られた一般式 LaM_5 (La は希土類元素の混合物) で示される合金を、真空中で熱処理することにより、合金組成の均質化を図り、さらに、この合金を電極作製可能な粉末に粉碎後、高温のアルカリ水溶液中に浸漬して、粉末表面に均一に分布した酸化膜を形成させることにより、耐食性を向上させ、酸素に対する安定性と、合金の粉末内部への腐食の進行を抑制したものである。

真空度 10^{-2} Torr 以下に保ち、6時間熱処理を行った。冷却後、これらの合金を粉碎して400メッシュ以下の粉末にした。ついで、5種類の粉末を各々の完全に浸漬される量の80℃、30重量%のか性カリ水溶液中に攪拌しながら5時間、保持した後、水洗によりか性カリを取り除き乾燥した。

乾燥後の粉末100gに対して、1.5重量%のポリビニールアルコールの水溶液2.5gの割合で混合して泥状のペーストとした。これらのペーストを多孔度94~96%の発泡状ニッケル多孔体 (寸法260×38mm、厚さ0.9mm) 内へ均一に充填し、乾燥した。その後加圧プレスを行ない負極とした。

つぎに、酸化ニッケル正極として、公知の方法で得られた発泡式ニッケル極 (理論充填電気量2920~3030mAh) を用い、セパレータにはポリアミドの不織布、電解液に水酸化リチウム30g/L溶解した30wt%のか性カリ水溶液を使用し、前記負極と組みあわせ、公称容量2.8Ah

の単2サイズ(Cサイズ)の密閉形ニッケル-水素電池を構成した。

これらの電池を20℃の一定温度下で、初サイクルの充電を0.1Cで15時間、2サイクル目以降は0.2Cで7.5時間の条件で、放電はすべて、0.2Cの電流で終止電圧0.9Vまで放電を続け、電池のサイクル寿命を調べた。また、同時に電池底部に直径1.5mmの穴をあけ、圧力センサーを取付けて、電池内の圧力変化を測定した。その結果を第1表に示す。比較のために一部の合金についてか性カリ水溶液中に浸漬する工程を省略した合金粉末を使用した負極での電池特性を示す。

第1表において、熱処理温度の影響について注目すると、アルカリ処理工程の有無により放電容量、電池内圧に差は認められるが、950~1100℃の範囲が最適であることがわかった。この範囲が最適条件が得られた理由は、高温側では、合金化されていない金属単体とくに蒸気圧の高い金属が優先的に蒸発して、合金組成の変化が生じて、AB₅型の合金系の崩れと、水素吸蔵圧の変化な

などにより、負極特性の劣化が大きくなったものと考えられる。

第1表 合金熱処理温度、アルカリ処理工程の有無と電池特性

電池記号	合金熱処理温度(℃)	アルカリ処理工程の有無	5 サイクル目		50 サイクル目		100 サイクル目	
			放電容量(mAh)	ピーク電池内圧(kg/cm ²)	放電容量(mAh)	ピーク電池内圧(kg/cm ²)	放電容量(mAh)	ピーク電池内圧(kg/cm ²)
A	900	無	2820	2.7	1770	1.94	—	—
B	900	有	2830	4.2	2200	1.51	—	—
C	950	無	2872	2.4	2640	1.31	2090	18.7
D	950	有	2855	4.0	2915	4.3	2920	4.2
E	1050	無	2818	3.8	2790	8.1	2540	11.2
F	1050	有	2817	5.2	2880	5.1	2889	4.9
G	1100	無	2841	4.6	2690	10.3	2330	13.8
H	1100	有	2833	5.8	2893	5.5	2909	5.5
I	1150	無	2861	5.5	2120	19.2	—	—
J	1150	有	2854	7.8	2740	9.8	1690	23.2

また、低温側においては、通常の熱処理効果により得られる合金の均質化が可能な温度領域に達していないため、熱処理の効果が現われなかったものと考えられる。

一方、アルカリ処理を行なうことにより、熱処理条件と同様なものと比較すると、すべてアルカリ処理の効果が認められた。したがって、あらかじめ、合金粉末をアルカリ処理を行ない水洗・乾燥して表面に安定な酸化膜層を形成させることは、密閉電池系において、酸素ガス吸収能は初期に若干の低下はあるが充放電サイクルの繰り返しによる安定性が認められ、電池内圧の上昇を防ぐことが効果的であった。したがって、合金の酸化が表面近傍だけに限定され、内部まで進行することなく、負極の容量低下が現われなかったものと考えられる。

以上の結果より、熱処理条件と合金粉末のアルカリ処理を行なうことは、長期間安定した電極特性を示す水素吸蔵電極に有効な製造法である。

(実施例2)

熱処理温度1050℃の合金を用いて、粉碎後合金粉末100gに対して、1.5重量%のポリビニルアルコールの水溶液を25gの割合で混合して泥状のペーストとした。これらのペーストを多孔度94~96%の発泡状ニッケル多孔体（実施例1と同寸法）内へ均一に充填し乾燥した。その後加圧プレスを行ない、第2表に示す温度、濃度のか性カリ、か性ソーダ水溶液中へ6時間、浸漬して保持させた。ついで、水洗、乾燥を行ない実施例1に示した電池構成条件で単2サイズ（Cサイズ）の密閉形ニッケル水素蓄電池K~Tを作製し、前述した実施例1と同様の充放電条件での試験結果を第2表に示す。

この結果からつぎのことがわかった。まず、アルカリ水溶液の温度については低温においても効果は認められたが、顕著に現われるのは45℃以上が良いと云える。高温側においても良好な結果が得られ効果的であるが、危険性、濃度の管理などの観点より、90℃以下が適当だと考えられる。また、アルカリ濃度について、低濃度においても

効果は認められるが20重量%以上の方が有効であることがわかった。これらの結果を比較するには第1表に示したEの電池がアルカリ処理を全く行っていないものであり、その効果を比較することができる。

また、Mnを含まない合金系、逆に多量に含む系、例えば、 $\text{La}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{1.2}\text{Mn}$ の合金について本発明の効果を調べた結果、前者においては、Mnが含まれないため、水素吸蔵合金の平衡水素圧を低下させる効果が少なく、吸蔵量の低下、電池内圧の上昇が認められた。後者は、水素平衡圧の平坦性が悪くなること、均質な合金になりにくいことなどの原因で、水素吸蔵電極での特性が低下し、Mnの量としては LaMn_5 のM中に0.2~0.8程度が最適と思われる。

したがって、本発明はMnを含む合金において有効だと考えられる。また、前述したように、Mnは少量で水素吸蔵合金の特性を変化させるために効果的な金属であると云えるため、本発明は水素吸蔵電極を提供する有効な方法である。

第2表 アルカリ処理条件と電池特性

電池記号	アルカリ種類	アルカリ水溶液温度(℃)	アルカリ水溶液濃度(重量%)	5サイクル目		100サイクル目		300サイクル目	
				放電容量(mAh)	ピーク電池内圧(Kg/cd)	放電容量(mAh)	ピーク電池内圧(Kg/cd)	放電容量(mAh)	ピーク電池内圧(Kg/cd)
K	KOH	40	30	2870	3.2	2740	9.8	2590	13.8
L	"	45	30	2843	3.8	2863	7.2	2810	8.9
M	"	60	30	2852	4.1	2875	5.6	2862	6.2
N	"	90	30	2840	4.3	2862	5.1	2858	5.8
O	"	60	15	2850	3.4	2775	8.8	2620	12.4
P	"	60	20	2831	3.8	2820	4.5	2805	7.0
Q	"	60	40	2890	4.7	2935	4.9	2925	5.6
R	"	60	45	2888	5.0	2910	5.4	2920	5.3
S	NaOH	60	30	2878	4.4	2854	6.1	2830	7.2

発明の効果

以上のように本発明によれば、とくにMnを含む水素吸蔵合金において、効果的な熱処理条件の選定とアルカリ処理工程との組み合わせにより、均質な合金の表面に安定な酸化被膜が形成され、充放電による放電容量の低下、酸素ガス吸収能力の低下が抑制された水素吸蔵電極が得られ、長寿命で高容量の電池の提供が可能になるという効果が得られる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名